



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |  |  |
|---|--|--|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>4</sup> :<br><b>C08L 23/10, 23/04, C08F 8/50</b>  |  | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 88/ 08865</b>   |
| <b>A1</b>   |  | (43) Date de publication internationale:<br>17 novembre 1988 (17.11.88)  |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR88/00221<br>(22) Date de dépôt international: 5 mai 1988 (05.05.88)<br><br>(31) Numéro de la demande prioritaire: 87/06431<br>(32) Date de priorité: 7 mai 1987 (07.05.87)<br>(33) Pays de priorité: FR<br><br>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): NOR-SOLOR [FR/FR]; Tour Aurore, Place des Reflets, F-92080 Paris-La Défense Cédex 5 (FR).<br><br>(72) Inventeurs; et<br>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : AUDUREAU, Joël [FR/FR]; 50, rue des Normands, F-62290 Nœux-les-Mines (FR). CRENNNA, Vincent [FR/FR]; 56, square Bach, Fleurines, F-60700 Pont-Ste-Maxence (FR).   |  | (74) Mandataire: LESNE, Jean-Michel; Norsolor, Service Propriété Industrielle, B.P. 57, F-62670 Mazingarbe (FR).<br><br>(81) Etats désignés: AU, BR, FI, JP, KR, NO, US.<br><br>Publiée<br><i>Avec rapport de recherche internationale.<br/>         Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> |
| (54) Title: THERMOPLASTIC COMPOSITIONS, PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF AND THEIR APPLICATION TO THE PRODUCTION OF INDUSTRIAL ARTICLES<br><br>(54) Titre: COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION A L'OBTENTION D'ARTICLES INDUSTRIELS<br><br>(57) Abstract<br><br><p>The compositions contain a) less than 90 % and at least 2 % by weight of at least one ethylene polymer (A), and optionally, at least one <math>\alpha</math>-olefin having from 3 to 12 carbon atoms, said polymer containing at least 70 % in moles of patterns derived from ethylene, and b) more than 10 % and up to 98 % by weight of at least one polymer (B) containing at least 85 % in moles of patterns derived from at least one <math>\alpha</math>-olefin having from 3 to 12 carbon atoms and at the most 15 % in moles of patterns derived from ethylene, and are characterized in that the polymer (A) is a modified polymer of which the measured limit viscosity is comprised between 1.3 and 100 times its limit viscosity calculated from the distribution of molecular masses. The compositions are obtained by a process consisting in providing a polymer of ethylene and, optionally, of at least one <math>\alpha</math>-olefin having from 3 to 12 carbon atoms in the presence, on the one hand, of at least one initiator of free radicals in a quantity comprised between 0,001 and 0.3 parts by weight of the initiator for one hundred parts by weight of said polymer at a temperature higher than the melting temperature of said polymer during a time at least equal to one tenth of the half life time of the initiator at the temperature considered, and, on the other hand, of at least one polymer (B). Application to the production of industrial articles by extrusion-blowing of sheaths or hollow bodies, extrusion of films by means of flat dies, roto-moulding, injection or coating.</p> |  |  |

(57) Abrégé Les compositions contiennent: a) moins de 90 % et au moins 2 % en poids d'au moins un polymère (A) d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 70 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, et b) plus de 10 % et jusqu'à 98 % en poids d'au moins un polymère (B) contenant au moins 85 % en moles de motifs dérivés d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 15 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, et sont caractérisés en ce que le polymère (A) est un polymère modifié dont la viscosité limite mesurée est comprise entre 1,3 et 100 fois sa viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires. Elles sont obtenues par un procédé consistant à mettre un polymère d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone en présence d'une part d'au moins un initiateur de radicaux libres, en une quantité comprise entre 0,001 et 0,3 parties en poids d'initiateur pour 100 parties en poids dudit polymère à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie de l'initiateur à la température considérée, et d'autre part d'au moins un polymère (B). Application à l'obtention d'articles industriels par extrusion-soufflage de gaines ou de corps creux, extrusion de films par filière plate, roto-moulage, injection ou enduction.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|                                      |   |                          |
|--------------------------------------|---|--------------------------|
| AT Autriche                          | FR France                                     | ML Mali                  |
| AU Australie                         | GA Gabon                                      | MR Mauritanie            |
| BB Barbade                           | GB Royaume-Uni                                | MW Malawi                |
| BE Belgique                          | HU Hongrie                                    | NL Pays-Bas              |
| BG Bulgarie                          | IT Italie                                     | NO Norvège               |
| BJ Bénin                             | JP Japon                                      | RO Roumanie              |
| BR Brésil                            | KP République populaire démocratique de Corée | SD Soudan                |
| CF République Centrafricaine         | KR République de Corée                        | SE Suède                 |
| CG Congo                             | LI Liechtenstein                              | SN Sénégal               |
| CH Suisse                            | LK Sri Lanka                                  | SU Union soviétique      |
| CM Cameroun                          | LU Luxembourg                                 | TD Tchad                 |
| DE Allemagne, République fédérale d' | MC Monaco                                     | TG Togo                  |
| DK Danemark                          | MG Madagascar                                 | US Etats-Unis d'Amérique |
| FI Finlande                          |   |                          |

# COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION A L'OBTENTION D'ARTICLES INDUSTRIELS.

On connaît déjà des compositions de polymères de l'éthylène et de polypropylène.

Ainsi le document FR-A-2529563 décrit des compositions comprenant de 10 à 40% en poids de polypropylène isotactique et de 60 à 90% en poids d'au moins un copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines comprenant au moins 4 atomes de carbone, de densité comprise entre 0,905 et 0,940 et d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 3 dg/min, la teneur en motifs  $\alpha$ -oléfine du copolymère étant comprise entre 1 et 8% en moles. Ces compositions permettent la fabrication de fils monoorientés possédant, en particulier, une ténacité élevée.

Par ailleurs le document EP-A-0052557 décrit des compositions ayant une résistance au choc améliorée et contenant de 40 à 98% en poids de polypropylène isotactique et de 2 à 60% en poids d'un copolymère ayant une densité au plus égale à 0,935, obtenu à partir de 85 à 96% en poids d'éthylène et de 4 à 15% en poids d'au moins une  $\alpha$ -oléfine.

On connaît également par le document FR-A-2519007 des copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comprenant de 0,5 à 10% en moles de motifs dérivés de ladite  $\alpha$ -oléfine, caractérisés en ce que leur viscosité limite mesurée est comprise entre 1,5 et 10 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

On a maintenant trouvé un moyen d'obtenir des compositions thermoplastiques possédant des propriétés mécaniques améliorées, en particulier la résilience à basse température, l'allongement à la rupture et la résistance à la rupture, par rapport aux compositions connues en utilisant en combinaison avec le polypropylène, au lieu d'un copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines, un polyéthylène ou un copolymère éthylène/ $\alpha$ -oléfine préparé par catalyse Ziegler et ayant subi une modification telle que le rapport de ses viscosités limites mesurée et calculée soit compris dans une certaine gamme.

La présente invention a pour objet une composition thermoplastique contenant :

- a) moins de 90% et au moins 2% en poids d'au moins un polymère (A) d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 70% en moles de motifs dérivés de l'éthylène, et

b) plus de 10% et jusqu'à 98% en poids d'au moins un polymère (B) contenant au moins 85 % en moles de motifs dérivés d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 15% en moles de motifs dérivés de l'éthylène, caractérisée en ce que le polymère (A) est un polymère modifié dont la viscosité limite mesurée est comprise entre 1,3 et 100 fois sa viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

Par polymère (A) on entend un polymère obtenu par homopolymérisation de l'éthylène ou par copolymérisation de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone en présence d'un système catalytique de type Ziegler comprenant par exemple au moins un catalyseur à base de métal de transition des groupes IVB à VIB de la Classification Périodique et le cas échéant, au moins un activateur comprenant un hydruure et/ou un dérivé organométallique d'un métal des groupes IA à IIIA de la Classification Périodique, et modifié, par exemple par action d'une faible quantité d'au moins un initiateur de radicaux libres, de façon que sa viscosité limite mesurée soit comprise entre 1,3 et 100 fois sa viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires. Ces notions de modification et de viscosités limites sont décrites de façon détaillée dans le document FR-A-2519007. La modification de l'homopolymère ou du copolymère de l'éthylène peut être également réalisée en dispersant, préalablement à son action sur ledit homopolymère ou copolymère, l'initiateur de radicaux libres dans une phase polymérique comprenant au moins un polymère contenant au moins 90% en moles de motifs dérivés d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 10% en moles de motifs dérivés de l'éthylène, ladite phase étant présente en quantité telle que sa proportion dans la composition résultante soit comprise entre 0,2 et 10% en poids.

Le polymère (A) possède généralement une densité (déterminée selon la norme ASTM 1505) comprise entre 0,86 et 0,97. Selon l'application envisagée on choisira un polymère plutôt majoritairement cristallin ou plutôt majoritairement amorphe.

Le polymère (A) possède généralement un indice de fluidité standard (mesuré selon la norme ASTM D 1238 - condition E) choisi entre 0,05 et 150 dg/min, avantageusement entre 10 et 30 dg/min si les compositions sont destinées à être transformées par injection, avantageusement entre 0,2 et 2 dg/min si les compositions sont destinées à être transformées en films, en particulier par extrusion-soufflage de gaines tubulaires.

L' $\alpha$ -oléfine entrant dans la constitution des copolymères (A) est choisie avantageusement parmi le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1, l'octène-1 et leurs mélanges.

Le polymère (B) peut être notamment le polypropylène (particulièrement le polypropylène isotactique), le polybutène-1, le poly(méthyl-4-pentène-1), un poly(propylène-éthylène) ou un poly(butène-1-éthylène) contenant au moins 85 % en moles de motifs dérivés respectivement du propylène ou du butène-1, un poly(propylène/butène-1/éthylène) contenant moins de 15% en moles de motifs dérivés de l'éthylène ou un poly(propylène-butène-1). Avantageusement le polymère (B) possède un indice de fluidité (selon la norme ASTM D 1238 à 230°C sous une charge de 5 Kg) compris entre 0,2 et 150 dg/min.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition telle que décrite ci-dessus, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre un polymère d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, en présence

- d'une part, d'au moins un initiateur de radicaux libres, en une quantité comprise entre 0,001 et 0,3 parties en poids d'initiateur pour 100 parties en poids dudit polymère à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie de l'initiateur à la température considérée, et
- d'autre part d'au moins un polymère (B).

La mise en présence dudit polymère et de l'initiateur de radicaux libres permet d'obtenir un polymère modifié (A).

Selon une première variante du procédé selon l'invention, le polymère (B) est ajouté au polymère modifié (A) après l'obtention de ce dernier.

Ce mode opératoire signifie que, dans une première étape on prépare le polymère modifié (A), par exemple selon une technique telle que celle décrite dans le document FR-A-2519007 puis, dans une seconde étape, on lui ajoute le polymère (B). Cette addition peut avoir lieu dans un malaxeur ou une machine de transformation des matières plastiques telle qu'une extrudeuse. Avantageusement chacun des polymères (A) et (B) est réduit à un état finement divisé, par exemple sous forme de granulés qui sont ensuite mélangés à sec et fournissent ainsi une composition prête à l'emploi. Il est également possible de malaxer et d'extruder à chaud le mélange des polymères (A) et (B) et de transformer directement la composition en objets finis, ou bien de la granuler.

Selon une seconde variante du procédé selon l'invention, l'initiateur de radicaux libres est, préalablement à sa mise en présence du polymère, à modifier, d'éthylène et, le cas échéant, d' $\alpha$ -oléfine, dispersé dans au moins une fraction du

polymère (B) à une température inférieure à la température de décomposition dudit initiateur. La dispersion de l'initiateur dans au moins une fraction du polymère (B) est réalisée par tout moyen connu, choisi en fonction de l'état physique des constituants et/ou du dispositif choisi pour mettre en présence la dispersion d'initiateur avec le polymère à modifier. S'il est nécessaire de chauffer le polymère (B), on opère avantageusement par malaxage à une température telle que l'initiateur de radicaux libres ne se décompose pas ou ne soit que faiblement altéré. La dispersion obtenue est ensuite mise en présence du polymère à modifier, et le cas échéant d'une quantité complémentaire de polymère (B) de façon à obtenir la composition souhaitée, avantageusement dans une machine de transformation des polymères, telle qu'un malaxeur ou une extrudeuse mono-vis ou bi-vis. Cette mise en présence peut être réalisée selon un processus discontinu : le polymère à modifier se présentant sous la forme de poudre de granulométrie de préférence comprise entre 1 et 500  $\mu$ m ou de granulés est alors introduit dans la machine de transformation simultanément avec la dispersion d'initiateur et, le cas échéant la quantité complémentaire de polymère (B). La dispersion d'initiateur peut être aussi préalablement homogénéisée avec le polymère à modifier et, le cas échéant, la quantité complémentaire de polymère (B) par exemple par mélange de poudre ou de granulés, le mélange homogène étant ensuite introduit dans la machine de transformation. Cette mise en présence peut également être réalisée en continu directement sur une unité de fabrication du (co)polymère à modifier.

Selon une troisième variante du procédé selon l'invention, le polymère à modifier est, préalablement à sa mise en présence de l'initiateur de radicaux libres, mélangé avec au moins une fraction du polymère (B). Cette opération peut être réalisée par exemple en combinant des extrudeuses en série.

Selon une quatrième variante, la mise en présence de l'initiateur de radicaux libres et du polymère à modifier, a lieu simultanément avec la mise en présence du polymère (B), par exemple par mélange à sec. Le mélange obtenu est ensuite extrudé à la température usuelle et pendant une durée usuelle pour conduire à la composition selon l'invention.

Parmi les initiateurs de radicaux libres convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut citer notamment :

- les composés peroxygénés tels que par exemple les peroxydes, les peresters, hydroperoxydes,

- les composés diazoïques tels un 2,2'-azo-bis(acyloxyalcane) comme le 2,2'-azo-bis(acétoxypropane), le 2,2'-azo-bis(2-acétoxy-4-méthylpentane), ou tel le 1-1'-azo-bis(1-formyloxycyclohexane), et
- les hydrocarbures possédant des liaisons carbone-carbone labiles tels que par exemple des diaryldialkylalcanes, comme le 2,3-diphényl-2,3-diméthylbutane (couramment désigné sous l'appellation biscumyle) ou le 3,4-diphényl-3,4-diméthylhexane.

La quantité d'initiateur à utiliser dépend du taux de modification que l'on souhaite apporter au polymère à modifier. Pour un taux de modification donné elle varie proportionnellement à la masse moléculaire de l'initiateur.

Selon leur indice de fluidité, les compositions selon l'invention peuvent être transformées en articles industriels par des techniques aussi diverses que :

- pour un indice de fluidité standard (IF) compris entre 0,1 et 3 environ l'extrusion-soufflage de gaines ou de corps creux et l'extrusion de films par filière plate,
- pour un indice de fluidité standard compris entre 2 et 10 environ : le roto-moulage et l'injection-soufflage de corps creux,
- pour un indice de fluidité standard compris entre 10 et 100 environ : le moulage par injection et l'enduction.

Les exemples non limitatifs suivants ont pour but d'illustrer l'invention.

#### I. Polymères utilisés.

On a utilisé en tant que polymères à modifier (P) les produits décrits au tableau I ci-après avec l'indication de leur teneur molaire  $C_2$  en motifs dérivés de l'éthylène (exprimée en pourcent), leur densité  $d$  (mesurée selon la norme ASTM D 1505) et leur indice de fluidité IF (mesuré selon la norme ASTM D 1238 à 190°C sous 2,16 kg et exprimé en dg/min). Ces polymères (P) sont commercialisés par la Société CdF CHIMIE ETHYLENE ET PLASTIQUES sous les dénominations figurant également au Tableau I. Les polymères P1 à P3 sont des copolymères d'éthylène et de butène-1. Les polymères P4, P5 et P6 sont des terpolymères d'éthylène, de propylène et de butène-1.

On a utilisé en tant que polymère (B), soit un homopolymère du propylène commercialisé sous la dénomination HOSTALEN 1770 PPT et ayant un indice de fluidité selon la norme ASTM D 1238 de 30 dg/min à 230°C sous 5 kg, ci-après référencé B1, soit un copolymère statistique propylène/éthylène contenant 14 % en moles d'unités dérivées de l'éthylène, commercialisé sous la dénomination VESTOLEN P 2300 et ayant un indice de fluidité selon la norme

ASTM D 1238 de 15 dg/min. à 230°C sous 2,16 kg, ci-après référencé B2.

## II. Transformation par injection.

### 1. Conditions d'injection.

Toutes les compositions, ont été préparées par malaxage sur une extrudeuse mono-vis dans les mêmes conditions de température pour un polymère de départ donné. Les mélanges ont ensuite été transformés en éprouvettes par injection dans un moule à 20°C, selon un profil de température de 210°C-200°C-190°C et sous une pression d'injection de 950 bars.

### 2. Mesures réalisées.

On a mesuré sur les éprouvettes obtenues, de dimensions normalisées :  
- la résistance au choc RC déterminée :

- soit selon la norme ISO R 179 sur éprouvettes entaillées, à -20°C ou -40°C, (ci-après référencé RC), exprimée en kJ/m<sup>2</sup>,
  - soit selon la norme française NFT 51118 (essai de choc multiaxial instrumenté, ci-après référencé CMI) sur éprouvettes de 1,7 mm d'épaisseur, exprimée par la force (F) au point de rupture, en Newtons, et l'énergie (E) au point de rupture en Joules, à 23°C, ou bien
- l'allongement à la rupture AR déterminée selon la norme ASTM D 638 et exprimé en %

### Exemples 1 à 8 (comparatifs)

Des compositions de polymères à modifier et du polymère (B) ont été préparées selon les spécifications du tableau II ci-après, dans lequel sont également consignés les résultats des mesures les concernant. La résistance à la rupture RRL, dans le sens longitudinal, déterminée selon la norme ASTM D 638, d'une composition contenant 80% en poids de polymère (P1) et 20% en poids de polymère (B1) est égale à 155 daN/cm<sup>2</sup>. La résistance à la rupture d'une composition contenant 80 % en poids de polymère (P4) et 20 % en poids de polymère (B1) est égale à 89 daN/cm<sup>2</sup> dans le sens longitudinal (RRL) et à 105 daN/cm<sup>2</sup> dans le sens transversal (RRT).

### Exemples 9 à 27

Les compositions selon l'invention ont été préparées en utilisant comme initiateur de radicaux libres un 2,2'-azo-bis(acétoxy-propane) commercialisé sous la dénomination LUAZO AP (ci-après : AP), pour les exemples 9 à 12 et 22 à 27, ou le  $\alpha$ - $\alpha$ '-bis(terbutylperoxy)diisopropylbenzène commercialisé sous la dénomination PERKADOX Y 14/96 (ci-après Y) pour les exemples 14, 16, 18, 20 et 21, et en suivant l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-après.



a) Premier mode de réalisation (exemples 9 à 20):

Chacun des polymères (A)<sub>n</sub> a été préparé en ajoutant au polymère à modifier (P)<sub>n</sub> correspondant, une proportion (exprimée en ppm et spécifiée aux tableaux III et IV) de l'initiateur préalablement dispersé dans une quantité de polymère (B) représentant environ 1 à 2 % en poids par rapport au polymère (P) dans une extrudeuse mono-vis selon un profil de température de 230-290°C (pour l'initiateur AP) et selon un profil de température de 170-220°C (pour l'initiateur Y) et pendant un temps de contact de 3 min. Le rapport  $\eta_{sp}^m / c$  de sa viscosité limite mesurée à sa viscosité limite calculée figure aux tableaux III et IV ci-après.

Le polymère (A) ainsi obtenu a été mélangé avec le polymère (B) sur une extrudeuse mono-vis à une température de 240°C et pendant une durée de 2 min., selon la proportion en poids indiquée aux tableaux III et IV. Les propriétés des compositions obtenues sont indiquées également aux mêmes tableaux. Les exemples 13, 15, 17 et 19 sont comparatifs (copolymères P non modifiés).

Les résistances à la rupture (RRL) de compositions, obtenues selon ce premier mode de réalisation, contenant 80% en poids de polymère (A1) et 20% en poids de polymère (B1) sont, respectivement, égales à 173 daN/cm<sup>2</sup> si le polymère (A1) a été obtenu en modifiant le polymère (P1) à l'aide de 200 ppm d'initiateur AP et à 203 daN/cm<sup>2</sup> si le polymère (A1) a été obtenu en modifiant le polymère (P1) à l'aide de 375 ppm du même initiateur. De même les résistances à la rupture de compositions comprenant 80 % en poids de polymère (A4) et 20 % en poids de polymère (B1) sont, respectivement, égales à : RRL = 105 daN/cm<sup>2</sup> et RRT = 125 daN/cm<sup>2</sup> si le polymère (A4) a été obtenu en modifiant le polymère P4 à l'aide de 450 ppm d'initiateur AP ; elles sont égales à RRL = 103 daN/cm<sup>2</sup> et RRT = 140 daN/cm<sup>2</sup> si le polymère (A4) a été obtenu à l'aide de 850 ppm du même initiateur. L'allongement à la rupture, dans le sens longitudinal, de la composition de l'exemple 9 est de 300%.

b) Second mode de réalisation (exemples 21 à 27)

On a dans un premier temps préparé une dispersion de l'initiateur de radicaux libres dans une fraction du polymère (B) par mélange à sec. Cette dispersion a été ensuite mélangée aux granules de polymère (B) et aux granules de polymère à modifier (P) en des quantités telles que le pourcentage pondéral de (B) dans la composition finale et que la proportion d'initiateur (exprimée en ppm) par rapport au polymère à modifier soient ceux spécifiés au tableau V. Ce mélange de granules est extrudé dans une extrudeuse mono-vis selon un profil de température de 230-290°C (pour l'initiateur AP) et selon un profil de température de 170-220°C (pour l'initiateur Y) et pendant une durée de 3 min.. On a obtenu ainsi les compositions figurant au Tableau V où l'on a également indiqué les résultats des mesures effectuées.

### III - Transformation en films par extrusion-soufflage de gaine

#### 1. Conditions d'extrusion-soufflage

On a utilisé une extrudeuse KIEFEL de type 60 munie d'une filière annulaire permettant de fabriquer des films de 50  $\mu$ m d'épaisseur. Le taux de gonflage de la gaine (rapport du diamètre de la gaine au diamètre de la filière) est de 3. La gaine est refroidie à la sortie de la filière au moyen d'air à 20°C.

#### 2. Mesures réalisées

On a déterminé le débit maximal Q admissible lors de l'extrusion-soufflage, en deça duquel la gaine soufflée est stable. Il est exprimé en kg de composition par heure.

Sur les films de 50  $\mu$ m d'épaisseur obtenus on a mesuré :

- la résistance à l'impact Ri, selon la norme ASTM D 1709, exprimée en grammes, et
- la rigidité exprimée au moyen du module sécant à 1 % d'allongement dans le sens longitudinal (MSL) déterminé selon la norme NF T 54102 et exprimé en daN/cm<sup>2</sup>.

#### Exemples 28 à 31

On a d'abord préparé des compositions contenant d'une part un copolymère d'éthylène et de butène-1 commercialisé par la société CdF CHIMIE ETHYLENE ET PLASTIQUES sous la dénomination LOTREX FC 1010, contenant 96 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, ayant un indice de fluidité de 1 dg/min et une densité de 0,918 et d'autre part le copolymère B2 déjà décrit ci-dessus.

Le copolymère éthylène/butène-1 contenu dans ces compositions a été modifié au moyen de 170 ppm d'initiateur AP, préalablement dispersé dans une fraction du polymère B2 à une teneur de 2,5 %, dans une extrudeuse monovis à 190°C. La composition obtenue a ensuite été granulée et les granules transformés en films comme indiqué ci-dessus.

On a résumé au tableau VI les caractéristiques des compositions utilisées (indice de fluidité (IF) selon la norme ASTM D 1238 à 190°C sous 2,16 kg et densité (d)) et les résultats obtenus.

Les résultats des exemples 30 et 31, donnés à titre comparatif, ont été obtenus à l'aide de copolymères éthylène/butène-1 ayant respectivement la même rigidité que les compositions des exemples 28 et 29 selon l'invention. On constate que les compositions selon l'invention permettent à rigidité équivalente, d'augmenter le débit d'extrusion et d'améliorer la résistance à l'impact des films obtenus.

Des compositions, non modifiées, conduisent à des débits maxima analogues à ceux de copolymères éthylène/butène-1 utilisés seuls.

9.

TABLEAU I

| Polymère<br>à modifier | Dénomination<br>commerciale | % C <sub>2</sub> | d     | IF |
|------------------------|-----------------------------|------------------|-------|----|
| P1                     | LOTREX MY 1610              | 99,8             | 0,960 | 16 |
| P2                     | LOTREX MG 2200              | 98,2             | 0,940 | 20 |
| P3                     | LOTREX MC 2300              | 96               | 0,920 | 20 |
| P4                     | NORSOFLEX MW 1960           | 89,3             | 0,900 | 14 |
| P5                     | NORSOFLEX FW 1900           | 88               | 0,900 | 1  |
| P6                     | NORSOFLEX MW 2438           | 75,7             | 0,870 | 2  |

TABLEAU II

| Exemple | Nature<br>du polymère (P) | % en poids de<br>polymère (B) | IF  | RC           | AR  |     |
|---------|---------------------------|-------------------------------|-----|--------------|-----|-----|
|         |                           |                               |     |              | L   | T   |
| 1       | P3                        | 20                            | 14  | 4,8*         | 200 | 360 |
| 2       | P4                        | 20                            | 11  | 14**         |     |     |
| 3       | P4                        | 40                            | 8   | { 10*<br>5** |     |     |
| 4       | P2                        | 20                            | 15  |              | 240 | 180 |
| 5       | P1                        | 40                            | 8,5 |              | 46  | 37  |
| 6       | P2                        | 40                            | 11  |              | 52  | 67  |
| 7       | P3                        | 40                            | 10  |              | 76  | 60  |
| 8       | P5                        | 80                            | 3,9 | 1,6*         | 265 | 828 |

TABLEAU III

| Exemple | (A) | AP  | $\eta^m \cdot \eta^c$<br>(An) | % (B1) | IF  | RC            |
|---------|-----|-----|-------------------------------|--------|-----|---------------|
| 9       | A3  | 300 | 9                             | 20     | 7,2 | 9*            |
| 10      | A4  | 450 | 8                             | 20     | 6,9 | 31*           |
| 11      | A4  | 850 | 20                            | 20     | 3,5 | 37**          |
| 12      | A4  | 850 | 20                            | 40     | 3,7 | { 33*<br>29** |

(\*) à -20°C

(\*\*) à -40°C

10.

TABLEAU IV

| Exemple | (A)<br>ou<br>(P) | Y   | $\frac{m}{\eta_o} / \frac{c}{\eta_o}$ | % (B2) | CMI à 23°C |      |
|---------|------------------|-----|---------------------------------------|--------|------------|------|
|         |                  |     |                                       |        | E          | F    |
| 13      | P5               | --- | 0,95                                  | 80     | 21,3       | 1210 |
| 14      | A5               | 200 | 80                                    | 80     | 26,7       | 1983 |
| 15      | P5               | --- | 1                                     | 95     | 8,2        | 1470 |
| 16      | A5               | 100 | 50                                    | 95     | 11,2       | 2254 |
| 17      | P6               | --- | 0,98                                  | 80     | 19,4       | 1150 |
| 18      | A6               | 750 | 95                                    | 80     | 27         | 1921 |
| 19      | P6               | --- | 1                                     | 90     | 19,7       | 1350 |
| 20      | A6               | 250 | 75                                    | 90     | 23,2       | 2223 |

TABLEAU V

| Exemple | (A) | AP     | % (B1) | IF  | RC    | AR  |     |
|---------|-----|--------|--------|-----|-------|-----|-----|
|         |     |        |        |     |       | L   | T   |
| 21      | A5  | 200(Y) | 80(B2) | 3,3 | 3,1*  | 430 |     |
| 22      | A3  | 450    | 20     | 7,1 | 10,5* | 340 | 540 |
| 23      | A4  | 450    | 40     | 7,5 | 28*   |     |     |
| 24      | A2  | 400    | 20     | 5,4 |       | 400 | 240 |
| 25      | A1  | 200    | 40     | 3   |       | 81  | 81  |
| 26      | A2  | 400    | 40     | 4   |       | 107 | 118 |
| 27      | A3  | 300    | 40     | 8   |       | 284 | 345 |

(\*) à -20°C

TABLEAU VI

| Exemple | % B2 | IF   | d     | Q   | Rf  | MSL  |
|---------|------|------|-------|-----|-----|------|
| 28      | 11   | 0,25 | 0,916 | 152 | 205 | 2130 |
| 29      | 20   | 0,31 | 0,914 | 150 | 92  | 2650 |
| 30      | 0    | 1    | 0,925 | 116 | 125 | 2100 |
| 31      | 0    | 1    | 0,928 | 110 | 60  | 2600 |

11  
REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique contenant :

- a) moins de 90% et au moins 2% en poids d'au moins un polymère (A) d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, ledit polymère contenant au moins 70% en moles de motifs dérivés de l'éthylène, et
- b) plus de 10% et jusqu'à 98% en poids d'au moins un polymère (B) contenant au moins 85% en moles de motifs dérivés d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 15% en moles de motifs dérivés de l'éthylène,

caractérisée en ce que le polymère (A) est un polymère modifié dont la viscosité limite mesurée est comprise entre 1,3 et 100 fois sa viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère (B) est un polypropylène isotactique.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que l'indice de fluidité du polymère (B), à 230°C sous une charge de 5 Kg, est compris entre 0,2 et 150 dg/min.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le polymère (A) possède une densité comprise entre 0,86 et 0,97.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'indice de fluidité standard du polymère (A) est compris entre 0,05 et 150 dg/min.

6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que l'indice de fluidité standard du polymère (A) est compris entre 10 et 30 dg/min.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la modification du polymère (A) est obtenue par la présence d'au moins un initiateur de radicaux libres.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le polymère (A) a été préparé, avant d'être modifié, par polymérisation au moyen d'un système catalytique de type Ziegler comprenant au moins un métal de transition des groupes IVA à VIA de la Classification Périodique et, le cas échéant, au moins un activateur comprenant au moins un dérivé organo-métallique d'un métal des groupes IA à IIIA de la Classification Périodique.

9. Procédé de préparation d'une composition conforme à l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il consiste à mettre un polymère d'éthylène et, le cas échéant, d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone en présence

- d'une part d'au moins un initiateur de radicaux libres, en une quantité comprise entre 0,001 et 0,3 parties en poids d'initiateur pour 100 parties en poids dudit polymère à une température supérieure à la température de fusion dudit polymère pendant une durée supérieure ou égale au dixième du temps de demi-vie de l'initiateur à la température considérée, et

5 - d'autre part d'au moins un polymère (B).

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le polymère (B) est ajouté au polymère (A) après l'obtention de ce dernier.

11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est, préalablement à sa mise en présence du polymère à modifier dispersé dans au moins une fraction du polymère (B) à une température inférieure à sa température de décomposition.

12. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le polymère à modifier est, préalablement à sa mise en présence de l'initiateur de radicaux libres, mélangé avec au moins une fraction du polymère (B).

15 13. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la mise en présence de l'initiateur de radicaux libres et du polymère à modifier, a lieu simultanément avec la mise en présence du polymère (B).

20 14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la mise en présence est réalisée dans une machine de transformation des polymères.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est choisi parmi les composés peroxygénés, les composés diazoïques et les hydrocarbures possédant des liaisons carbone-carbone labiles.

25 16. Application d'une composition conforme à l'une des revendications 1 à 8, à l'obtention d'articles industriels par transformation de la composition par une technique choisie parmi l'extrusion-soufflage de gaines ou de corps creux, l'extrusion de films par filière plate, le roto-moulage, l'injection et l'enduction.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 88/00221

|  |  |   |
|--|--|---|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *   |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC  |  |   |
| Int. Cl. <sup>4</sup> C 08 L 23/10; 23/04; C 08 F 8/50   |  |   |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>   |  |   |
| Minimum Documentation Searched *   |  |   |
| Classification System  | Classification Symbols   |   |
| Int. Cl. <sup>4</sup>  | C 08 L; C 08 F   |   |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *  |  |   |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>  |  |   |
| Category *   | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup> | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |
| X  | EP, A, 0191990 (NIPPON OIL) 27 August 1986, see claims 1-4; page 2, line 5 - page 3, line 9                    | 1-16  |
| X  | US, A, 4514534 (V.M. DINARDO) 30 April 1985, see claims 1-6  | 1-16  |
| X  | US, A, 4614764 (E.A. COLOMBO et al.) 30 September 1986, see abstract   | 1-16  |
| <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |  |   |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>   |  |   |
| Date of the Actual Completion of the International Search  |  | Date of Mailing of this International Search Report |
| 2 September 1988 (02.09.88)  |  | 22 September 1988 (22.09.88)                        |
| International Searching Authority  |  | Signature of Authorized Officer                     |
| EUROPEAN PATENT OFFICE   |  |   |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 8800221

SA 22232

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/09/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A- 0191990                             | 27-08-86            | JP-A- 61152753             | 11-07-86            |
|   |                     | US-A- 4732940              | 22-03-88            |
| US-A- 4514534                             | 30-04-85            | EP-A- 0164493              | 18-12-85            |
|   |                     | JP-A- 60226538             | 11-11-85            |
| US-A- 4614764                             | 30-09-86            | Aucun                      |                     |



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 88/00221

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>   |  |  |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB<br>CIB <sup>4</sup> : C 08 L 23/10; 23/04; C 08 F 8/50   |  |  |
| <b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>  |  |  |
| Documentation minimale consultée <sup>8</sup>  |  |  |
| Système de classification  | Symboles de classification   |  |
| CIB <sup>4</sup>   | C 08 L; C 08 F   |  |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>  |  |  |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>  |  |  |
| Catégorie <sup>*</sup>   | Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>                      | N° des revendications visées <sup>13</sup> |
| X  | EP, A, 0191990 (NIPPON OIL) 27 août 1986, voir revendications 1-4; page 2, ligne 5 - page 3, ligne 9   | 1-16                                       |
| X  | US, A, 4514534 (V.M. DINARDO) 30 avril 1985, voir revendications 1-6   | 1-16                                       |
| X  | US, A, 4614764 (E.A. COLOMBO et al.) 30 septembre 1986, voir résumé  | 1-16                                       |
| -----  |  |  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |  |  |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>   |  |  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2 septembre 1988</div>   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22 SEP 1988</div> |  |
| Administration chargée de la recherche internationale<br><div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>  | Signature du fonctionnaire autorisé<br><div style="text-align: center;"> <br/> <b>P.C.G. VAN DER PUTTEN</b> </div>                           |  |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8800221  
SA 22232

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15/09/88  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A- 0191990                                   | 27-08-86               | JP-A- 61152753<br>US-A- 4732940         | 11-07-86<br>22-03-88   |
| US-A- 4514534                                   | 30-04-85               | EP-A- 0164493<br>JP-A- 60226538         | 18-12-85<br>11-11-85   |
| US-A- 4614764                                   | 30-09-86               | Aucun                                   |                        |

EPV FORM P472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82